

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-053528

(43)Date of publication of application : 28.03.1984

(51)Int.Cl.

C08G 61/08

(21)Application number : 57-163775

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1982

(72)Inventor : NAGAI HITOSHI  
UEDA AKIO  
ISOMURA SATORU

## (54) NORBORNENE-BASED POLYMER FORMED PRODUCT AND ITS USE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide titled formed product recoverable in shape through temperature change even without incorporating of much oil, useful for wide range of applications in cludning medical supplies such as gypsum, composed of a specific nurbornene-based polymer.

CONSTITUTION: The objective product recoverable in shape composed of a norbornene-based polymer with a glass transition temperature of 10° C or higher and number-average molecular weight  $\geq 1,000,000$  [e.g., polynorbornene, namely a ring-opened polymer of bicyclo (2,2,1) heptene-2].

USE: Applicable to a wide range of fields, because of deformability below the forming temperature, settability of the deformation when cooled below its glass transition temperature, and also recoverability of the original shape on heating to temperatures higher than said glass transition temperature and below the forming temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration].

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—53528 ✓

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 61/08

識別記号

庁内整理番号  
6911—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)3月28日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ ノルボルネン系ポリマー成形体及びその使用  
方法

横浜市戸塚区俣野町1403ドリー  
ムハイツ22—507

⑥ 特 願 昭57—163775

⑦ 出 願 昭57(1982)9月20日

⑧ 発 明 者 永井仁  
松戸市松戸2—1333

⑨ 発 明 者 上田明男

⑩ 発 明 者 磯村悟

横浜市瀬谷区阿久和町4135

⑪ 出 願 人 日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目6  
番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ノルボルネン系ポリマー成形体及びその  
使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス転移温度が10℃以上、数平均分子量  
が100万以上のノルボルネン系ポリマーから  
形成された形状回復性を有する成形体。

(2) ガラス転移温度が10℃以上、数平均分子量  
が100万以上のノルボルネン系ポリマーの成  
形体に成形温度未満の温度で変形を与え、次い  
で該ポリマーのガラス転移温度以下に冷却して  
変形を固定し、使用に際し該ポリマーのガラス  
転移温度以上、成形温度未満の温度に加熱して  
再び元の形状に回復させることを特徴とするノ  
ルボルネン系ポリマー成形体の使用方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はノルボルネン系ポリマー成形体及びそ  
の使用方法に関するものであり、更に詳しくはノ

ルボルネン系ポリマー成形体に成形温度未満の温  
度で変形を加え、次いで該ポリマーのガラス転移  
温度以下に冷却して変形を固定させ、使用に際し  
てガラス転移温度以上に加熱することにより再び  
元の形状に回復させることを特徴とするノルボル  
ネン系ポリマー成形体の使用方法に関するもので  
ある。

ノルボルネン系ポリマーはガラス転移温度が大  
よそ20℃～100℃の範囲にあるポリマーで  
あり、一般的にはそのままでは寧ろゴムの性質  
を示さない。しかし、ノルボルネン系ポリマーは  
多量の油を吸収する特性を有し、かつ多量の油を  
配合することにより、ガラス転移温度を下げ、ゴ  
ムの性質を帯びさせることができるので、その性  
質を利用して天然ゴムや通常の合成ゴムと調練、  
加硫ゴム製品の製造に使用されている。また、ノ  
ルボルネン系ポリマーは、分子量が極めて大きい  
ために、多量の油を添加した未加硫状態でもフ  
ルドフローを起さない特性を有しており、この  
性質を利用して、コーキング材、シーリング材、

振動吸収用床下張り材等にも使用されている。

一方、ノルボルネン系ポリマーあるいは僅く少量の油性成分を添加したノルボルネン系ポリマーを熱および圧力を加えることにより成形し、通常のプラスチックとしての利用も考えられているが、無定形ポリマーで、かつ分子量が極めて大きいためにガラス転移温度以上でも流動性が悪く、成形方法も一般的には圧縮成形方法が多く用いられ、射出成形、トランスファー成形の様な流動性の成形方法を利用することがむずかしく、成形方法の点からもノルボルネン系ポリマーの単独での利用範囲は特定の分野に限られていた。

本発明者等は油を多量に添加されていない樹脂状あるいは皮革状のノルボルネン系ポリマーの用途を開発すべく努力を重ねた結果本発明に達したものである。

本発明は形状回復可能なノルボルネン系ポリマー成形体及びその使用方法を提供するものである。本発明の形状回復可能なノルボルネン系ポリマー成形体はガラス転移温度が10℃以上、数平均分

子量が100万以上のノルボルネン系ポリマーから構成された成形体であり、該成形体に成形温度未満の温度で変形を与え、次いで該ポリマーのガラス転移温度以下に冷却して変形を固定し、使用に際し該ポリマーのガラス転移温度以上、成形温度未満の温度に加熱する方法を用いることにより与えた変形を除去し、形状を回復させるものである。

本発明の成形体は、一旦実際の使用に必要な形状に成形した後、特定の温度下に変形を与えても、再度特定の温度に加熱することにより、変形は自動的に取り除かれ、当初の形状あるいはそれに近い形状に回復させることができるから、本発明の成形体はこの様な機能が要求される分野での種々の利用が可能である。

本発明のノルボルネン系ポリマーはガラス転移温度が10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃～60℃の範囲であり、該ポリマーの数平均分子量は100万以上である。ガラス転移温度が10℃未満、数平均分子量が100

万未満では本発明の目的は達せられない。

本発明で使用されるノルボルネン系ポリマーは、ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2あるいはこの誘導体の開環重合体あるいは共重合体であり、例えば特公昭47-35800号公報記載の方法等で重合することにより得られるポリマーである。使用される単量体としてはビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2、メチル-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2、エチル-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2などのアルキル-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2系単量体、ノトキシ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2、エトキシ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2などのアルコキシ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2系単量体、シアノ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2、ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2-5カルボン酸のエステル系単量体、ビシクロ(2.2.1)ヘプテン-2-5、6ジカルボン酸のジエステル系単量体などおよびこれらの混合物が挙げられる。代表的重合体としてはビシクロ(2.2.1)ヘプテ

ン-2の開環重合体であるポリノルボルネンが挙げられる。

ノルボルネン系ポリマーに弾性を与え、また硬さを調節するために油性成分を添加することは何ら差し支えなく、使用する油性成分としては、軟化剤、可塑剤の少なくとも1種が用いられる。可塑剤としては塩化ビニル樹脂用あるいはゴム用として汎用されているものが使用され、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアジベート、トリクレジルホスファート、エポキシ化大豆油、サラダ油、ゴマ油、ポリプロピレンアジベートなどが含まれる。

軟化剤としてはゴム用などに汎用されているジブチルセブチン酸あるいはこの高度精製品などであり、パラフィン系ブチル酸、ナフテン系ブチル酸、芳香族系ブチル酸などが含まれる。

また本発明の性能を調整するために架橋剤を使用することも何ら差し支えなく、架橋剤としては硫黄、有機過氧化物などのゴム及びプラスチック分

野で常用されているものなどで特に制限されない。また、加温促進剤、活性化剤、その他の架橋助剤なども架橋剤と共に使用することが出来る。

ノルボルネン系ポリマーに配合する油性成分の量はノルボルネン系ポリマー100重量部に対し10重量部以下であり、好ましくは5重量部以下である。10重量部以上になると、流動状態で柔らかくなり過ぎ、形状の固定が困難となる。架橋剤の添加量はその性能を妨げない範囲なら何ら制限はないが、通常の加硫ゴム、あるいは架橋プラスチック製品で使用される範囲が妥当である。なお配合に際して安定剤、難燃剤、消色剤、有機・無機補強剤および、有機・無機充てん剤などの配合剤を本発明の趣旨を逸脱しない範囲で添加使用することは自由である。

配合物の製造方法自体は特に制限はない。例えばロール、パンバリー、ニーダー、ヘンシェルミキサーなどの混合機によつて該ポリマーと油性成分、架橋剤および必要に応じて安定剤、難燃剤、消色剤、有機・無機補強剤あるいは充てん剤等とを混

合混練し、成形材料となすことができる。この成形材料を圧縮成形等により所定の形状の成形体とする。

ノルボルネン系ポリマーを所定形状に成形する際の温度、圧力は得られた成形体が一定形状を保ち、実用上支障のない強度特性を示し得る如き条件であれば何ら制限は受けないが、成形温度は通常100℃～200℃、好ましくは140℃～180℃である。又成形圧力は通常1kg/cm<sup>2</sup>～200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは50kg/cm<sup>2</sup>～150kg/cm<sup>2</sup>である。

本発明の成形体に実際の使用に当つて変形を与える温度はノルボルネン系ポリマーの成形温度未満の温度であれば良く、成形温度以上の温度で変形を与えることは、成形体に折れた形状を与えることになり好ましくない。好ましくは該ポリマーのガラス転移温度～ガラス転移温度+30℃の範囲であるが、ガラス転移温度以下の温度で変形を与えることも可能である。

変形の方法も特に制限はなく、成形体の形状や肉厚等に応じて成形体を変形させぬ温度雰囲気

(例えば加熱空気中、加熱液体中、水蒸気中など)下に置き、必要あるいは適当な道具で変形を与えることができる。

変形を固定するには、変形温度がノルボルネン系ポリマーのガラス転移温度以上の場合には変形後、直ちにガラス転移温度以下に冷却しなければならぬ。又変形温度がガラス転移温度以下の場合にはその温度で変形は固定されてしまうので、更に低温に冷却する必要はない。

成形体から変形を撤除き、所定の形状の成形体に戻すには、変形温度以上成形温度未満の温度に加熱すれば良く、変形は自動的に除去され、形状は回復する。温度を高くする程成形体が所定の形状に回復する時間は短くなる。

加熱の手段も変形付与時と同様に制限はなく、加熱空気、水蒸気等を用いて成形体を成形温度未満の温度に加熱すれば良い。

本発明方法を実施すれば一旦変形させた成形体を所定の形状まで回復しうるので、成形体の使用に際して、その形状のまゝでは使用が困難で、例

送等が困難な場合に変形を与えて取扱いが容易となる様に形状を変え、装釘や組立て等が終了した後で加熱により所定の形状にまで回復させることができるから、本発明の成形体を用いるパイプの接合材、同パイプ及び棒状物体の内・外部ラミネート材、同締め付けピンなど工作、建築用固定材、同ボスなどの防振器機材料、同未使用時には折りたんでおき、使用時に形状を回復させて使用する携帯用容器、兵器類、同自動車バンパーなど衝撃吸収用の変形回復を必要とする部材、同住宅の間仕切りの間隙防止材、同玩具用部材、同ひごなどの文具材、教材、同露花・ブローチなどの装飾品材などとして使用することができる。但し、用途はこれらに限定されるものではなく、完全に形状を回復させずに、形状回復の性質を利用して前後左右に架橋物を有する空間を密封するなどの応用も挙げられる。

本発明の成形体の使用方法を第1図のギブスを例に説明する。

先ず、(i)図や(ii)などの形状に成形されたギブスA

を40°~50°Cの温水に浸分浸した後、両端の自由端をBの線に押し広げて接着可能な様にし、この形状を冷却固定する。しかる後、(2)人体の所定の部位に装着し、ヘヤードライヤー等で加熱すれば自動的に再びAの当初の形状に回復し、該部位は固定される。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

ノルボルネン系ポリマー(フランスCAP社製品 norborox; ガラス転移温度35°C, 分子量200万以上)粉末を金型に仕込み、成形温度150°C, 成形圧力130kg/cm<sup>2</sup>の条件で10分間放熱し、直径5mm, 長さ20mmの内柱状の成形物を得た。しかる後に、この成形物を45°Cの温水中で両端をペンチではさみ直径5mm程度に引き伸ばし、引き伸ばした状態で室温に戻したところ、引き伸ばされた状態のままで形状が固定された。更にこのものを、再度45°Cの温水中に浸したところ、完全に元の形状に回復した。形状回復に要した時間は約10秒であつた。

しかる後に、この成形物を40°Cの温風中で直径5mmの鉄芯に巻き取り、室温(23°C)に戻したところ、そのままのロール状物が得られた。更にこのものを再度40°Cの温風中に放熱したところ、完全に元の形状に回復し、シート状になつた。回復に要した時間は約15秒であつた。

#### 実施例 4

実施例1と同じノルボルネン系ポリマー粉末にヘンシエルミキサーで、ノルボルネン系ポリマー粉末100重量部に対し2重量部の油性成分(ナフテン系プロセス油 日本サンオイル社製 Sunthene-255)を添加し、この配合物を金型に仕込み、成形温度150°C, 成形圧力150kg/cm<sup>2</sup>の条件で15分間放熱し直径25mm, 高さ12mmの内柱状の成形物を得た。この成形物を50°Cの温水中でペンチ等で圧縮し大変形を与え、変形下直ちに25°Cの水中に浸け、形状を固定せしめた。更にこのものを50°Cの温水中に浸したところ完全に元の形状に回復した。形状回復に要した時間は約20秒であつた。

#### 実施例 2

実施例1と同様の方法にて、内径30mm, 肉厚直径2mmのリングを成形した。しかる後に、この成形物を50°Cの温風中で8の字状に5回ねじ曲げ、ねじ曲げた状態のまま25°Cの水に浸したところ、ねじ曲げた状態のままで形状が固定された。更に、このものを再度45°Cの温風中に放熱したところ完全に元の形状に回復した。形状回復に要した時間は15秒であつた。

又、O-リングの一枚所を切断し、室温で約3倍に引き伸ばした。3倍長の一本の棒状に形状が室温で固定された。更にこのものを60°Cの温水中に浸したところ、直ちに完全に元のO-リング状に形状が回復した。形状回復に要した時間は約5秒であつた。

#### 実施例 3

実施例1と同じノルボルネン系ポリマー粉末を金型に仕込み、成形温度160°C, 成形圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件で15分間放熱し、厚さ0.5mm, 幅30mm, 長さ150mmのシート状成形物を得た。

#### 実施例 5

実施例1と同じノルボルネン系ポリマー粉末に、ヘンシエルミキサーで、ノルボルネン系ポリマー粉末100重量部に対し2重量部の油性成分(ナフテン系プロセス油 日本サンオイル社製, Sunthene-255), 酸化亜鉛5重量部、ステアリン酸1重量部、硫黄1.5重量部、加硫促進剤シクロヘキシルペンゾチアルスルフェンアミド5重量部を添加し、この配合物を金型に仕込み成形温度150°C, 成形圧力150kg/cm<sup>2</sup>の条件で15分間放熱し、厚さ2mm, 幅30mm, 長さ150mmのシート状成形物を得た。しかる後、この成形物を50°Cの温水中でらせん状にねじ曲げ、その状態で25°Cの水の中に浸したところ、ねじ曲げた状態の形状が固定された。更にこのものを再度、50°Cの温水中に浸したところ、完全に元の形状に回復しシート状になつた。回復に要した時間は約15秒であつた。

以上の実施例からも、本発明がノルボルネン系ポリマーの性質を利用した特異な使用方法である

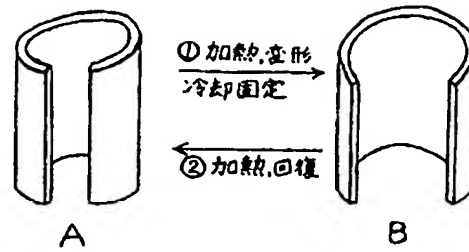
ことが分かつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の使用例を示す。

Aは成形体、Bは変形後の成形体をそれぞれ表わす。

特許出願人 日本ゼオン株式会社



第1図